

521, 664

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT

Rec'd PCT/PTO 18 JAN 2005



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Januar 2004 (22.01.2004)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/008561 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 4/60, (4/66, 4/04)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007725

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juli 2003 (16.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 32 379.8 17. Juli 2002 (17.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): GAIA AKKUMULATORENWERKE GMBH [DE/DE]; Montaniastrasse 17, 99734 Nordhausen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NAARMANN, Herbert [DE/DE]; Frankenthalerstr. 12 D, 67227 Frankenthal (DE). KRUGER, Franz, Josef [DE/DE]; Rossertblick 27, 65817 Eppstein (DE). STOLZENBERG, Michael [DE/DE]; Akazienwäldchen 9, 06844 Dessau (DE).

(74) Anwälte: LESON, Thomas, Johannes, Alois usw.; TBK-Patent, Bavariaring 4-6, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/008561 A1

(54) Title: ELECTRICALLY CONDUCTIVE BONDING AGENT

(54) Bezeichnung: ELEKTRISCH LEITFÄHIGER HAFTVERMITTLER

(57) Abstract: The invention relates to an electrically conductive bonding agent, an electrode, and a secondary battery comprising such a bonding agent, and a method for the production of such an electrode. The inventive bonding agent is characterized by the fact that it comprises an aqueously dispersed fluoride polymer and an amine salt or ammonium salt of a perfluorocarboxylic acid.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf einen elektrisch leitfähigen Haftvermittler, eine Elektrode und eine Sekundärbatterie mit einem solchen Haftvermittler, und weiterhin auf ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Elektrode. Der Haftvermittler ist dadurch gekennzeichnet, dass er ein wässrig dispergiertes Fluorpolymeres und ein Amin- oder Ammoniumsalz einer Perfluorcarbonsäure umfasst.

Elektrisch leitfähiger Haftvermittler

Die Erfindung betrifft einen elektrisch leitfähigen Haftvermittler insbesondere für Stromkollektoren, eine einen solchen Haftvermittler umfassende Elektrode und

5 Sekundärbatterie, und weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Elektrode. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf einen Haftvermittler für Elektroden in Lithium-Batterien, einschließlich Lithium-Polymer-Batterien.

10

Bei der Herstellung von Lithium-Batterien besteht das Problem in der Herstellung der leistungsbestimmenden Elektroden sowohl der Anode wie auch der Kathode.

Die Elektroden sind elektrisch leitfähige Materialien auf 15 Basis von elektrisch leitfähigen Polymeren und/oder Metallfolien (Stromkollektor), die mit aktiven Anoden- bzw. Kathodenmassen beaufschlagt sind. Besondere Probleme hierbei bereiten Stromkollektormaterialien aus Kupfer und Aluminium.

20

Der Haftvermittler soll die Haftung der aktiven Anoden- bzw. Kathodenmasse auf den jeweiligen Stromkollektoren garantieren, d.h. ein Ablösen während der Batteriefertigung und auch während des Batteriebetriebs, d.h. dem Zyklisieren 25 (Beladen/Entladen) mit mehr als 500 Zyklen, darf nicht erfolgen.

Zur Lösung des Problems wurden im Stand der Technik Elektroden mit Metalloxiden (SnO_2 , In-Oxid) (US-A-30 5,616,437) vorgeschlagen.

Ferner sind Polymerbindemittel auf Basis von Polyacrylsäure in US-A-5,441,830, US-A-5,464,707, US-A-5,824,120,

gegebenenfalls mit leitfähigen Zusätzen (US-A-5,463,179) offenbart.

Die US-A-5,441,830 und US-A-5,464,707 beschreiben die
5 Herstellung von Haftvermittlern für leitfähige Kunststofffolien, die als Stromkollektoren eingesetzt werden sollen. Hierbei werden Monomere mit einem Leitzusatz versehen, auf die Folien geschichtet und durch Elektronenstrahlen polymerisiert. Als Monomere werden
10 Acrylsäure, Chloracrylsäure, Bromacrylsäure oder Vinylsulfonsäure verwendet. Es wird auch Polyacrylsäure einzeln oder im Gemisch mit Polyethylenoxid als Polymerbinder für den Haftvermittler eingesetzt.

15 Das Verwenden von Haftvermittlern auf Basis von Polyolefinen, Polyvinylethern, Polystyrol oder Kautschuken auf Basis von SBR (Styrol-Butadien-Rubber) ist Gegenstand der US-A-5,542,163 und US-A-5,798,190 (entsprechend der EP 0 397 523 B1). Im Allgemeinen wird das Vorliegen von
20 Carboxylgruppen oder funktionellen Gruppen (durch Copolymerisation mit Acrylsäure oder Vinylacetat) als vorteilhaft beschrieben. Gemäss US-A-5,542,163 werden die Haftvermittler in elektrofotografischen Tonern eingesetzt. Gemäss US-A-5,798,190 ist vor Aufbringen des
25 Haftvermittlers ein Aufrauen der Oberfläche durch Ätzen mit HF/HNO₃ notwendig.

Die DE 198 43 131 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für ein auf Lithium basierendem
30 Sekundärelement, das durch Vermischen eines Aktivmaterials, eines Leitzusatzes, eines Bindemittels und eines Weichmachers erhalten wird. Als Bindemittel dient epoxidiertes Sojabohnenöl oder Dibutylphthalat.

Alle bisher beschriebenen Haftvermittler zeigen jedoch bei der Haftung von aktiven Anodenmassen auf Basis von interkalationsfähigen Kohlenstoffen bzw. von aktiven Kathodenmassen auf Basis von Übergangsmetallocxiden mit 5 interkaliertem Li bei der Haftung auf Kupfer- bzw. vor allem Aluminium-Stromkollektoren gravierende Nachteile.

Die Haftung ist entweder gar nicht gegeben oder aber so unzureichend, dass beim Entlade-/Belade-Prozeß der Batterie 10 schon nach wenigen Zyklen ein deutliches Versagensverhalten auftritt und das System nicht marktauglich ist.

Somit ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Haftung von aktiven Elektrodenmassen auf herkömmlichen 15 Stromkollektoren und insbesondere Kupfer- oder Aluminium-Stromkollektoren zu verbessern. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Elektroden und Sekundärbatterien bereitzustellen, deren aktive 20 Elektrodenmassen auf herkömmlichen Stromkollektoren und insbesondere Kupfer- oder Aluminium-Stromkollektoren eine verbesserte Haftung aufweisen.

Diese Aufgabe kann durch einen Haftvermittler gemäß Anspruch 1, sowie durch eine verbesserte Elektrode und 25 Sekundärbatterie gemäß den Ansprüchen 19 beziehungsweise 30, und ein neues Herstellungsverfahren für verbesserte Elektroden gemäß Anspruch 32 gelöst werden.

Weitere Gesichtspunkte, Vorteile und Effekte der 30 vorliegenden Erfindung werden durch bevorzugte Ausführungsformen der Haftvermittler, Elektroden, Sekundärbatterien beziehungsweise durch bevorzugte Herstellungsverfahren für Elektroden gemäß den abhängigen Patentansprüche gelöst.

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Haftvermittler, Elektroden und Sekundärbatterien, sowie des erfindungsgemäßen 5 Herstellungsverfahrens für Elektroden beschrieben.

Der erfindungsgemäße elektrisch leitfähige Haftvermittler umfasst ein wässrig dispergiertes Fluorpolymeres und ein Amin- oder Ammoniumsalz einer Perfluorcarbonsäure. Das 10 eingesetzte Fluorpolymere ist vorzugsweise gegenüber den Prozessen und den Reaktionen an einer Elektrode und in einem Batteriesystem inert.

Geeignet sind Fluorpolymere, entsprechend der Literatur 15 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 11, S. 394 - 429, 1997, Verlag VCH, Weinheim, die wässrig dispergiert vorliegen. Die eingesetzten Monomeren der Fluorpolymere können bevorzugt, aber nicht abschließend aus der aus Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP), 20 Vinylidenfluorid (VDF) und Perfluorvinylether bestehenden Gruppe ausgewählt sein. Es ist ferner bevorzugt Copolymeren oder Terpolymeren aus einem oder mehreren dieser oder auch anderer Fluorpolymere einzusetzen. Unter anderem kann es sich gegebenenfalls um Fluorelastomere, und insbesondere um 25 Elastomere auf Basis der vorstehenden Polymeren handeln.

In bevorzugten Ausführungsformen einsetzbare Fluorpolymere sind zum Beispiel Terpolymer aus TFE/HFP/VDF (THV), Copolymer aus TFE/HFP (FEP) oder Perfluoroxicopolymer aus 30 beispielsweise TFE und Perfluorvinylether (PFA). Als kommerziell erhältliche Produkte können zum Beispiel die in der Tabelle 1 genannten Fluorpolymere eingesetzt werden (Dyneon Firmenschrift (USA) 98-0504-1025 (CPI)). In der Tabelle 1 sind diese weiter bezüglich ihrem Feststoffanteil,

pH-Wert, Schmelzpunkt, ihrer Partikelgröße, Viskosität und den zugesetzten Additiven wie zum Beispiel Emulgatoren charakterisiert.

5 Tabelle 1

Test	Parameter	THV 340 D	THV 340 C	THV 810 D	FEPX 6300	PFAK 6910 N
ASTM D4441	Feststoffanteil [%]	34	50	32	50	50
ASTM E70	pH	7	9,5	2	8	~7
ASTM D4591	Schmelzpunkt [°C]	145	145	165	255	310
ISO 13321	Partikelgröße [nm]	90	90	90	150	235
DIN 54453	Viskosität [mPas]	20	76	21	65	21
Emulgator		ion.	Ion.	Ion.	nicht ion.	nicht ion.

ion. = Ammoniumpentadecafluorooctanoat

nicht ion. = Copolymerisat Vinylpyrrolidon/Vinylacetat

10 Vorteile ergeben sich in einer bevorzugten Ausführungsform insbesondere durch die Verwendung von Fluorpolymeren mit einem Schmelzpunkt von 140 °C oder mehr, weiter bevorzugt von ungefähr 140 bis 310 °C, wie zum Beispiel bei der Verwendung der TFE/HFP/VDF-Terpolymeren Dyneon 340® und Dyneon THV 810® (hergestellt von Dyneon GmbH & Co. KG), da 15 somit Versagensmechanismen auf Grund erhöhter Temperaturen besser ausgeschlossen werden können.

Das Fluoropolymere liegt in dem erfindungsgemäßen Haftvermittler bevorzugt mit einem Amin- oder Ammoniumsalz

einer Perfluorcarbonsäure in Wasser dispergiert vor. Geeignete Perfluorcarbonsäuren können aus Mono- oder Dicarbonsäuren ausgewählt sein, die vorzugsweise mehr als 6 C-Atome besitzen. Für die erfindungsgemäße Lösung der 5 Aufgabe kann beispielsweise ein aus der aus RNH_2 , $\text{H}_2\text{NR-NH}_2$ und $\text{R-(NH}_2)_3$ bestehenden Gruppe ausgewähltes Amin einer Perfluorcarbonsäure in der wässrigen Dispersion eingesetzt werden, wobei R bevorzugt für Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl steht.

10

Gegebenenfalls kann zur Dispersionsverbesserung zusätzlich ein Dispergator zu der wässrigen Dispersion des Fluorpolymeren hinzugegeben werden. Ein Beispiel eines solchen Dispergators ist ein Copolymerisat auf Basis von 15 Vinylpyrrolidon/ (Meth)acrylsäure, das wahlweise als Ammoniumsalz wässrig zur Anwendung kommt.

Die erfindungsgemäßen Haftvermittler werden gegebenenfalls mit einem zusätzlichem leitfähigem Material versetzt, um 20 die Kontaktleitfähigkeit noch zu steigern. Solche zusätzlich eingesetzten leitfähigen Materialien können aus der aus Ruß, Graphit und leitfähigen organischen Materialien, wie zum Beispiel elektrisch leitfähigen Polymeren, bestehenden Gruppe ausgewählt werden.

25

Weiterhin können auch noch zusätzliche Additive, wie MgO , Al_2O_3 , B_2O_3 , H_3BO_3 und ähnliche üblicherweise verwendete Additive in den wässrigen Haftvermittler-Dispersionen dispergiert werden. Weitere bevorzugte Additive sind 30 Alizarin und andere Metallkomplexbildner, die als Pulverabmischungen oder ammonikalischen Lösungen, gegebenenfalls als Dispersion zur Anwendung gelangen können. Diese zugesetzten Additive können unter anderem zur weiteren Verbesserung der Kontaktierung dienen.

Vorteilhafterweise werden die Additive mikroverkapselt zugesetzt. Die Mikrokapseln können wie in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A16, S. 575-587 5 (1990), Verlag Wiley-VCH/ Weinheim, beschrieben hergestellt werden. Die Größe der Mikrokapseln beträgt bevorzugt 0,01 bis 1000 µm und weiter bevorzugt 0,1 bis 150 µm. Die Mikrokapseln können eine Polymerhülle aufweisen, die zum Beispiel PVDF umfasst. Diese ist bevorzugt 0,001 bis 100 µm 10 und weiter bevorzugt 0,01 bis 10 µm dick. Die Menge der pro Elektrode eingesetzten Mikrokapseln liegt bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew.-% pro Elektrode.

Die wässrige Haftvermittler-Dispersion kann beispielsweise 15 etwa 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% Polymere enthalten. Weiterhin liegen die Anteile der elektrisch leitfähigen Zusätze wie Ruß, Graphit, Polyanilin, Polypyrrol oder ähnlichem, falls diese der Haftvermittler-Dispersion zugesetzt sind, bei 20 etwa 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise bei etwa 4 bis 20 Gew.-% und insbesondere bei etwa 5 bis 15 Gew.-%.

Falls MgO als Additiv eingesetzt wird, liegen Anteile 25 hiervon bevorzugt bei etwa 0,5 - 5 Gew.-%.

Als nächstes werden die bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Elektrode erläutert. Der grundsätzliche Aufbau einer Elektrode umfasst einen Stromkollektor, einen darauf aufgebrachten Haftvermittler und eine über den 30 Haftvermittler mit dem Stromkollektor fest verbundene aktive Elektrodenmasse. Erfindungsgemäß wird hierfür ein erfindungsgemäßer Haftvermittler eingesetzt wie er vorstehend im Detail beschrieben worden ist.

Die in der erfindungsgemäßen Elektrode eingesetzten Stromkollektoren können jegliche aus dem Stand der Technik bekannten Stromkollektoren umfassen. Vorzugsweise sind die Stromkollektoren in Form von Folien, Fasern, Vliesen oder 5 Netzen ausgebildet. Weiterhin können sie verschiedene Oberflächenstrukturen aufweisen, in denen sie jedoch nicht beschränkt sind. Bevorzugt weisen die Stromkollektoren eine glatte, rauhe oder perforierte Oberfläche auf.

10 Die Stromkollektoren können aus den folgenden Materialien bestehen:

a) aus elektrisch leitfähigen Polymeren, z.B. Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen oder ähnlichem oder 15 b) aus gefüllten Kunststoffen, die durch das Füllgut wie etwa Ruß, Graphit, Metallpulver und Whisker elektrisch leitfähig ausgestaltet sind, oder

20 c) aus Metallen, wie z.B. Silber, Kupfer, Zinn, Aluminium, Titan, Chrom oder Nickel.

Jedoch können die Metalle in speziellen Ausführungsformen auch als Überzug auf Kunststofffolien oder anderen 25 Werkstoffen vorliegen.

Die mittels des Haftvermittlers fest mit dem Stromkollektor verbundene aktive Elektrodenmasse kann entweder eine aktive Anoden- oder Kathodenmasse sein. Die aktiven Anoden- bzw. 30 Kathodenmassen mit den Stromkollektoren, auf die sie aufgebracht werden, bilden die Elektroden, d.h. die Anoden beziehungsweise Kathoden von beispielsweise einer Sekundärbatterie und insbesondere einer Lithium-Batterie oder einer Lithium-Polymer-Batterie.

Als aktive Elektrodenmasse für die Kathode kommen beispielsweise Übergangsmetallocide wie $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Oxid}$, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Oxid}$, $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-Oxid}$, Wolframat, Molybdat, Titanat, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Phosphat}$, Ferrat oder Chromat zur Anwendung. Bevorzugt liegen diese jeweils in einer Li-haltigen Form, z.B. als LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 usw., vor. Dies gilt insbesondere dann, falls die aktive Kathodenmasse in einer Elektrode für Lithium-Batterien eingesetzt wird.

10

Als aktive Elektrodenmassen für die Anode kommen beispielsweise Graphit, andere Kohlenstoffmodifikationen, Ruß oder auch Fasern wie etwa Kohlefasern zur Anwendung. Auch hier ist jeweils die interkalationsfähige Form, bei 15 Einsatz in Elektroden für Lithium-Batterien insbesondere für Lithium, bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform bildet eine weitere wichtige Komponente der Anoden- bzw. Kathodenmasse der 20 erfindungsgemäße Haftvermittler, der hier vermischt mit dieser vorliegt. Somit kann der Haftvermittler die Haftung der Elektrodenmasse auf dem Stromkollektor bewirken, ohne dass ein zusätzlicher Haftvermittler als eine extra Schicht auf den Stromkollektor aufgebracht werden braucht.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der erfindungsgemäße Haftvermittler auf dem Stromkollektor als Film aufgebracht, bevor die aktive Elektrodenmasse aufgetragen wird, und danach erfolgt eine 30 Trocknung. Eine derart ausgestaltete erfindungsgemäße Elektrode weist somit eine mehrschichtige Elektrodenstruktur auf, umfassend eine Stromkollektorschicht, eine Haftvermittlerschicht und eine Schicht der aktiven Elektrodenmasse.

Weitere Details und Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Elektrode werden aus den Beispielen ersichtlich.

5 Die Haftung bzw. die Bindung der aktiven Elektrodenmassen, wie etwa der Übergangsmetallocide bzw. der Kohlenstoffe, soll folgende Bedingungen erfüllen:

10 1. eine Haftung auf dem Stromkollektor, die auch über längere Zyklisierungen (vorzugsweise > 200 Zyklen; insbesondere > 500 Zyklen) stabil ist, d.h. keine Ablösung zeigt; und

15 2. so stabil ist, dass auch mechanische Belastungen wie Knicken oder Pressdruck nicht zu Rissen, Ablösungen oder Verschiebungen vom Stromkollektor führen.

Ein weiterer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist eine Sekundärbatterie, umfassend wenigstens eine Anode und eine Kathode, und wenigstens einen Separator, wobei

20 wenigstens eine Elektrode der Sekundärbatterie eine erfindungsgemäß ausgestaltete Elektrode gemäß vorstehender Beschreibung ist.

Die erfindungsgemäße Sekundärbatterie kann durch geeignete Auswahl der aktiven Anoden- beziehungsweise Kathodenmasse sowie durch geeignete Auswahl des Separators bevorzugt als eine Lithium- oder Lithium-Polymer-Batterie ausgestaltet sein. Der Separator kann als Festpolymer-Elektrolytmasse mit zusätzlichen Komponenten ausgestaltet sein.

30 Erfindungsgemäß kann die Elektrode gemäß der Erfindung oder die in der erfindungsgemäßen Sekundärbatterie eingesetzte Elektrode, durch ein Verfahren hergestellt werden, das die folgenden Schritte umfasst:

Bereitstellen einer wässrigen Dispersion eines erfindungsgemäßen Haftvermittlers;

Herstellen einer Mischung der wässrigen Dispersion mit der aktiven Elektrodenmasse;

5 Aufbringen der Mischung auf eine Oberfläche eines Stromkollektors; und

Trocknen der aufgebrachten Mischung.

Zur Verbesserung der Haftung der aktiven Elektrodenmasse auf dem Stromkollektor kann das Verfahren zusätzlich den Schritt 10 des Entfettens des Stromkollektors vor dem Schritt des Aufbringens der die wässrige Dispersion des Haftvermittlers umfassenden Mischung umfassen.

Weitere erfindungsgemäße Einzelheiten sind aus den 15 Beispielen ersichtlich. Die angegebenen Mengen sind Gewichtsprozent (Gew.-%) beziehungsweise Masseanteile.

Beispiel 1

20 300 Teile einer 20%igen wässrigen Dispersion mit einem Fluorpolymeren (Dyneon THV 220[®]) auf Basis von TFE, HFP und VDF mit Ammoniumpentadecafluorooctanoat als Perfluorcarbonsäure-Ammoniumsalz werden mit einer Mischung von 10 Teilen Ruß (Ensaco), 1 Teil Polyvinylpyrrolidon- 25 /Acrylammoniumsalz (Molgewicht 15 - 20000) und 10 Teilen Wasser in einem Dispergator vermischt und als Film auf eine durch Waschen mit Aceton entfettete Cu-Folie bzw. Al-Folie aufgetragen (Rakelstreichverfahren: 100 nm stark). Die Folien werden im Verlauf von 1 Stunde auf 150 °C erhitzt 30 und 30 min bei dieser Temperatur belassen. Anschließend werden die Folien mit dem Film getestet.

Auf beiden Folien haftet der Film, er ist knick- und kratzfest und lösungsmittelbeständig: N-Methylpyrrolidon (NMP), Toluol, Propylencarbonat, Diethylcarbonat zeigten nach 24 Stunden Einwirkung bei 30 °C keinerlei Effekt: z.B.

5 Auflösung, Wellung oder Unterwandern, d.h. Ablösen von der Folie.

Beispiel 2

10 10 Teile Ruß (Ensaco) werden mit einer Lösung von 1 Teil Polyvinylpyrrolidon/Methacrylsäure-Ammoniumsalz (Molgewicht 10 bis 15000) und 10 Teilen Wasser in einem Mahlwerk 90 Minuten bei Raumtemperatur intensiv vermahlen und dann unter weiterem Rühren im Verlauf von 1 Stunde mit 200 Teilen 15 einer wässrigen 30%igen Dispersion von Dyneon THV 220® versetzt. Die erhaltene Dispersion wird dann auf die entfettete Oberfläche einer Cu- bzw. Al-Kollektorfolie aufgetragen und getrocknet (entsprechend Beispiel 1). Anschließend werden dann die aktiven Elektrodenmassen 20 aufgetragen. Die Anodenmasse wird auf die Cu-Folie und die Kathodenmasse auf die Al-Folie jeweils in 50 µm Stärke aufgetragen und bei 100 - 110 °C laminiert. Es entsteht ein fester Verbund, der knickfest ist und gewickelt werden kann.

25 Beispiel 3

Die wässrige Dispersion wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch enthält die Dispersion zusätzlich 2 Gew.-% MgO, bezogen auf den Feststoffanteil.

30 Nach der analogen Aufarbeitung und Prüfung wurden keine Änderungen gegenüber dem Film aus Beispiel 1 beobachtet. Der Löslichkeitstest ergab, dass bei der Einwirkung von NMP

(N-Methylpyrrolidon) auch nach 7 Tagen bei Raumtemperatur kein Auf- oder Ablösungseffekt beobachtet wurde.

Beispiel 4

5

Die wässrige Dispersion wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurden jetzt 5 Teile Ruß und 10 Teile MCMB® (Mesphasen Carbon Micro Beads) eingesetzt. Die Aufarbeitung und Prüfung erfolgte wie in Beispiel 1. Es

10 wurden keine negativen Effekte beobachtet. Auch in diesem Beispiel wies der erfindungsgemäße Haftvermittler eine ähnlich gute Lösungsmittelbeständigkeit und Hafteigenschaft auf.

15 Zum Entfetten des Stromkollektors wurde ein Tensid (Lit: Surfactants Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A 25, S. 747-814 [1994] Verlag VCH, Weinheim), beispielsweise auf Basis eines Copolymeren von Vinylpyridin mit Methacrylsäure (2%ig, wässrig), als Waschlösung für ein
20 Tauchbad verwendet (70 °C); die Verweilzeit lag bei 30 Sek.; und anschließend wurde in einer Infrarot-Heizstrecke getrocknet. Als Kollektor wurde eine Al-Folie (10 µm dick) beziehungsweise eine Cu-Folie (8 µm dick) verwendet.

25 Beispiele 5 bis 9

Die Durchführung der Beispiele 5 bis 9 erfolgte analog dem Beispiel 1. Die Zusammensetzung der in den Beispielen eingesetzten Haftvermittler sind aus der nachfolgenden
30 Tabelle 2 ersichtlich. Die Mengenangaben beziehen sich auf Gewichtsteile.

Tabelle 2

Bsp.	Dispersion	leitf. Mat.	Dispergator	Aditiv
5	Dyneon THV 340® 300 Teile/ 20%ig	Ensaco® 10 Teile	PVP/MM- Ester/MAS 10 Teile	H ₃ BO ₃ 5 Teile
6	Dyneon THV 340® 300 Teile/ 20%ig	Kropfmühl- graphit 10 Teile	Luviskol K80® 5 Teile	H ₃ BO ₃ 10 Teile
7	Dyneon THV 340® 300 Teile/ 20%ig	MCMB® 10 Teile	Luviskol K30® 10 Teile	H ₃ BO ₃ 10 Teile
8	Dyneon THV 340® 300 Teile/ 20%ig	Ensaco® 10 Teile	Luvitec VP MA 91 W 7,5 Teile	Alizarin 3 Teile
9	Dyneon THV 810® 300 Teile/ 20%ig	Ensaco® 10 Teile	Luviskol K80® 5 Teile	MgO, mikro- verkapselt* 10 Teile

* mikroverkapselt in einer Mikrokapsel mit PVDF-Mantel; der Kapseldurchmesser beträgt im Mittel 0,01 bis 0,1 mm

5 (entspricht 10 bis 100 µm), die Mantelmasse beträgt ca. 15 Gew.-%

PVP/MM-Ester/MAS: Terpolymerisat aus Vinylpyrrolidon/
10 Methacrylsäureester/Methacrylsäure in
einem Verhältnis von 60/25/15 (in Gew.%,
bezogen auf das Gesamt molekül)

Luviskol: Homopolymerisat aus Vinylpyrrolidon; die Zahl
nach dem K gibt den K-Wert an: 80 entspricht
15 einem Molgewicht von ca. 80.000, 30 einem
Molgewicht von ca. 30.000

Luvitec VP MA 91 W: Copolymerisat aus 90 Gew.-% Vinyl-
pyrrolidon und 10 Gew.-% Na-Methacrylat

Die Prüfung der Haftmittel gemäß den Beispielen 5 bis 9 ergab, dass beim Löslichkeitstest ebenfalls kein Auf- oder Ablösungseffekt beobachtet wurde.

5 Vergleichsbeispiel 1

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, außer dass die erfindungsgemäße Dispersion der Terpolymeren mit einer Lösung PVDF/HFP (Kynar 2801®, 10%ig in NMP und mit einem 10 Zusatz von 10% Ruß) ersetzt wurde, um damit eine Elektrodenfolie (Al) zu beschichten. Selbst nach intensivem Trocknen (250 °C, 5 Stunden) wurde immer noch ein Wiederaufquellen und zum Teil ein Unterwandern der Haftschicht beobachtet.

15

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, außer dass mit einem Li-Polysilikat gemäß der US-A-5,580,686 als Haftvermittler 20 gearbeitet wurde. Es entstanden fest haftende Überzüge auf der Al-Folie, jedoch erfolgte beim Batteriebetrieb eine Unterwanderung und Ablösung der Schicht von der Folie.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Überzüge 25 zeigten diese Versagensmechanismen jedoch nicht.

Beispiel 10

300 Teile einer 340%igen wässrigen Dispersion mit einem 30 Fluoropolymeren (Dyneon THV 340 D®) auf Basis von TFE, HFP und VDF mit Ammoniumpentadecafluorooctanoat werden mit einer Alizarin-Mischung von 10 Teilen Ruß (Ensaco®), 2 Teilen H₃BO₃, 5 Teilen Alizarin und 1 Teil Polyvinylpyrrolidon-/Methacrylammoniumsalz (Molgewicht 15 - 20000) und 10 Teilen

Wasser in einem Dispergator vermischt und als Film auf eine durch Waschen mit Aceton entfettete Cu-Folie bzw. Al-Folie aufgetragen (Rakelstreichverfahren: 100 nm stark). Die Folien werden im Verlauf von 1 Stunde auf 180 °C erhitzt und 5 30 min bei dieser Temperatur belassen. Anschließend werden die Folien mit dem Film getestet.

Auf beiden Folien haftet der Film, er ist knick- und kratzfest und lösungsmittelbeständig: N-Methylpyrrolidon 10 (NMP), Toluol, Propylencarbonat, Diethylcarbonat zeigten nach 24 Stunden Einwirkung bei 30 °C keinerlei Effekt: z.B. Auflösung, Wellung oder Unterwandern, d.h. Ablösen von der Folie.

15 Beispiel 11

10 Teile Ruß (Ensaco®) und 1 Teil H₃BO₃ werden mit einer Lösung von 1 Teil Polyvinylpyrrolidon/Methacrylsäure-Ammoniumsalz (Molgewicht 10 bis 15000) und 10 Teilen Wasser 20 in einem Mahlwerk 90 Minuten bei Raumtemperatur intensiv vermahlen und dann unter weiterem Rühren im Verlauf von 1 Stunde mit 200 Teilen einer wässrigen 50%igen Dispersion von Dyneon THV 340 C® versetzt. Die erhaltene Dispersion wird dann auf die entfettete Oberfläche einer 18µm starken 25 Cu- bzw. Al-Kollektorfolie aufgetragen und getrocknet (entsprechend Beispiel 1).

Anschließend werden dann die aktiven Elektrodenmassen aufgetragen. Die Anodenmasse wird auf die Cu-Folie und die 30 Kathodenmasse auf die Al-Folie jeweils in 30 µm Stärke aufgetragen und bei 100 - 110 °C laminiert. Es entsteht ein fester Verbund, der knickfest ist und um einen Dorn von 3 mm Durchmesser gewickelt werden kann.

Beispiel 12

Es wurde entsprechend Beispiel 10 gearbeitet, jedoch eine 1:1 Volumen-Mischung von Dyneon FEPX 6300® mit PFAX 6910 N® 5 als 50%ige Dispersion anstatt der 34%igen wässrigen Dispersion Dyneon THV 340 D® eingesetzt.

Die mit den Additiven H₃BO₃ und Alizarin versetzte Dispersion wird analog Beispiel 10 weiterverarbeitet. Auch 10 in diesem Fall wird ein fest haftender Film erhalten, der nach den Tests gemäß Beispiel 1 keine Ablösung von der Folie (Cu- bzw. Al-Folie) bzw. Unterwanderung zeigte.

10

Patentansprüche

1. Elektrisch leitfähiger Haftvermittler

dadurch gekennzeichnet, dass

15 er ein wässrig dispergiertes Fluorpolymeres und ein Amin- oder Ammoniumsalz einer Perfluorcarbonsäure umfasst.

2. Haftvermittler gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorpolymere ein Terpolymeres ist.

20 3. Haftvermittler gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorpolymere aus der Gruppe, bestehend aus Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP), Vinylidenfluorid (VDF) und Perfluorvinylether, ausgewählt ist.

25 4. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorpolymer, gegebenenfalls in Mischung mit dem Amin- oder Ammoniumsalz einer Perfluorcarbonsäure, einen Schmelzpunkt von größer als 140 °C hat.

5. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Perfluorcarbonsäure eine Mono- oder Dicarbonsäure ist, die mehr als 6 C-Atome besitzt.
- 5 6. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin aus der aus RNH_2 , $\text{H}_2\text{NR-NH}_2$ und $\text{R-(NH}_2)_3$ bestehenden Gruppe ausgewählt ist, worin $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Cycloalkyl.}$
- 10 7. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass er einen zusätzlichen Dispergator umfasst.
- 15 8. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Copolymerisat auf Basis von Vinylpyrrolidon/(Meth)acrylsäure enthält, das wahlweise als Ammoniumsalz wässrig zur Anwendung gelangt.
9. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass er zusätzlich ein leitfähiges Material umfasst.
- 20 10. Haftvermittler gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das leitfähige Material aus der aus Ruß, Graphit und leitfähigen organischen Materialien bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
- 25 11. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion des Haftvermittlers einen Polymeranteil von 5 - 50 Gew.-%,

vorzugsweise 5 - 30 Gew.-% und insbesondere 5 - 20 Gew.-% umfasst.

12. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Anteile der elektrisch leitfähige Zusätze bei 2 - 30 Gew.-%, vorzugsweise bei 4 - 20 Gew.-% und insbesondere bei etwa 5 - 15 Gew.-% liegen.

13. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass er zusätzliche Additive, ausgewählt aus MgO, Al₂O₃, B₂O₃, H₃BO₃ und Alizarin, umfasst.

14. Haftvermittler gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Additivanteil bezüglich von gegebenenfalls eingesetztem MgO, Al₂O₃, B₂O₃, H₃BO₃ und Alizarin bei 0,5 - 5 Gew.-% liegt.

15. Haftvermittler gemäß Anspruch 13 oder 14, wobei das Additiv mikroverkapselt vorliegt.

20 16. Haftvermittler gemäß Anspruch 15, wobei die Größe der Mikrokapseln bei 0,01 bis 1000 µm und insbesondere bei 0,1 bis 150 µm liegt.

25 17. Haftvermittler gemäß Anspruch 15 oder 16, wobei die Mikrokapseln eine Polymerhülle mit einer Dicke von 0,001 bis 100 µm und insbesondere von 0,01 bis 10 µm besitzen.

30 18. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei die Menge der Mikrokapseln pro Elektrode bei 0,5 bis 15 Gew.-% liegt.

19. Elektrode, umfassend einen Stromkollektor, einen Haftvermittler und eine aktive Elektrodenmasse,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 definiert ist.

20. Elektrode gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet,
5 dass sie einen Mehrschichtaufbau aufweist.

21. Elektrode gemäß Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Elektrodenmasse eine aktive Kathodenmasse darstellt.

22. Elektrode gemäß Anspruch 21, wobei die aktive
10 Elektrodenmasse ein Übergangsmetallocid, insbesondere $\text{Co}^{\text{III}}\text{oxid}$, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{oxid}$, $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{oxid}$, Wolframat, Molybdat, Titanat, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{phosphat}$, Ferrat, Chromat, umfasst.

23. Elektrode gemäß Anspruch 22, wobei das Übergangsmetallocid ein Li/Übergangsmetall-Mischoxid ist.

15 24. Elektrode gemäß Anspruch 23, wobei das Lithium in der aktiven Kathodenmasse interkaliert vorliegt.

25. Elektrode gemäß Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Elektrodenmasse eine aktive Anodenmasse darstellt.

20 26. Elektrode gemäß Anspruch 25, wobei die aktive Anodenmasse aus der aus Graphit, Kohlenstoff, Ruß und Fasern bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

27. Elektrode gemäß Anspruch 25 oder 26, wobei die aktive Anodenmasse in einer interkalationsfähigen Form, insbesondere für Lithium, vorliegt.

28. Elektrode gemäß einem der Ansprüche 19 bis 27, dadurch 5 gekennzeichnet, dass der Stromkollektor ein elektrisch leitfähiges Polymer, einen mit einem elektrisch leitfähigem Material gefüllten Kunststoff oder ein Metall umfasst.

29. Elektrode gemäß einem der Ansprüche 19 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Stromkollektor in Form von einer 10 Folie, Faser, einem Vlies oder Netz ausgebildet ist.

30. Sekundärbatterie, umfassend wenigstens eine Anode und eine Kathode, und wenigstens einen Separator,

dadurch gekennzeichnet, dass

15 wenigstens eine Elektrode gemäß einem der Ansprüche 19 bis 29 definiert ist.

31. Sekundärbatterie gemäß Anspruch 30, wobei die Batterie eine Lithium- oder Lithium-Polymer-Batterie ist.

32. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, umfassend einen Stromkollektor, einen Haftvermittler und eine aktive 20 Elektrodenmasse,

dadurch gekennzeichnet, dass

es die folgenden Schritte umfasst:

Bereitstellen einer wässrigen Dispersion eines Haftvermittlers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18;

Herstellen einer Mischung der wässrigen Dispersion mit der aktiven Elektrodenmasse;

Aufbringen der Mischung auf eine Oberfläche eines Stromkollektors; und

5 Trocknen der aufgebrachten Mischung.

33. Verfahren gemäß Anspruch 32, umfassend zusätzlich den Schritt des Entfettens des Stromkollektors vor dem Schritt des Aufbringens der wässrigen Dispersion des Haftvermittlers.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 07725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M4/60 H01M4/66 H01M4/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 824 120 A (MITCHELL PORTER H ET AL) 20 October 1998 (1998-10-20) cited in the application abstract column 1, line 22 - line 40 column 2, line 17 -column 3, line 10 column 4, line 5 - line 37 column 4, line 56 - line 61 column 8, line 45 -column 9, line 67 claims 1,8,9 --- EP 0 774 472 A (BAYER AG) 21 May 1997 (1997-05-21) abstract page 2, line 1 - line 6 page 4, line 16 - line 31 page 5, line 17 - line 18 examples --- -/-/	1-33
Y		1-33

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

15 December 2003

22/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gosselin, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP/07725

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 403 263 B1 (ROACH JOSEPH M) 11 June 2002 (2002-06-11) page 2, line 26 - line 31 column 4, line 53 - line 64 column 5, line 40 - line 47 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 07725

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5824120	A 20-10-1998	NONE		
EP 0774472	A 21-05-1997	DE 19542501 A1		22-05-1997
		CN 1152583 A , B		25-06-1997
		DE 59601258 D1		18-03-1999
		EP 0774472 A1		21-05-1997
		JP 9286824 A		04-11-1997
		US 5696216 A		09-12-1997
US 6403263	B1 11-06-2002	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 03/07725

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M4/60 H01M4/66 H01M4/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 824 120 A (MITCHELL PORTER H ET AL) 20. Oktober 1998 (1998-10-20) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 22 – Zeile 40 Spalte 2, Zeile 17 – Spalte 3, Zeile 10 Spalte 4, Zeile 5 – Zeile 37 Spalte 4, Zeile 56 – Zeile 61 Spalte 8, Zeile 45 – Spalte 9, Zeile 67 Ansprüche 1,8,9 ---	1-33
Y	EP 0 774 472 A (BAYER AG) 21. Mai 1997 (1997-05-21) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 1 – Zeile 6 Seite 4, Zeile 16 – Zeile 31 Seite 5, Zeile 17 – Zeile 18 Beispiele ---	1-33
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- °A° Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- °E° älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- °L° Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- °O° Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- °P° Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- °T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- °X° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- °Y° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- °&° Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Dezember 2003

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

22/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gosselin, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Rechtekennzeichen

PCT/EP 03/07725

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 403 263 B1 (ROACH JOSEPH M) 11. Juni 2002 (2002-06-11) Seite 2, Zeile 26 – Zeile 31 Spalte 4, Zeile 53 – Zeile 64 Spalte 5, Zeile 40 – Zeile 47 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu der Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 07725

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5824120	A	20-10-1998		KEINE		
EP 0774472	A	21-05-1997	DE CN DE EP JP US	19542501 A1 1152583 A ,B 59601258 D1 0774472 A1 9286824 A 5696216 A		22-05-1997 25-06-1997 18-03-1999 21-05-1997 04-11-1997 09-12-1997
US 6403263	B1	11-06-2002		KEINE		